

钌/石英滤纸：可回收型 CO₂ 甲烷化光热催化膜^{*}

田茹心^a 杨苗^a 陈果^a 刘豷汕^a 袁梦梅^a

原弘^a 欧阳述昕^{*,a} 张铁锐^b

(^a 华中师范大学化学学院 光能利用与减污降碳教育部工程研究中心 武汉 430079)

(^b 中国科学院理化技术研究所 光化学转换与功能材料重点实验室 北京 100190)

摘要 光热催化提供了一条将太阳能转变为化学能的绿色途径。既往光热催化剂多数为分散颗粒粉体，面临底层催化剂无法被光照而不能充分利用的问题。本研究开发了一种钌(Ru)/石英滤纸光热催化膜，Ru 金属颗粒负载于厚度为 0.36 mm 的石英滤纸上，使得所负载的 Ru 金属颗粒均能够充分进行光热转换进而催化 CO₂ 甲烷化反应。此外，该钌/石英滤纸采用光热合成方法制备，极大节约催化剂生产能耗，该光热催化膜也便于回收再利用，因而具有潜在应用前景。

关键词 光热催化；钌；石英滤纸；CO₂ 甲烷化；光热催化膜

Ru/Quartz Filter Paper: A Recyclable Photothermocatalytic Film for CO₂ Methanation^{*}

Tian, Ruxin^a Yang, Miao^a Chen, Guo^a Liu, Jiangshan^a Yuan, Mengmei^a

Yuan, Hong^a Ouyang, Shuxin^{*,a} Zhang, Tierui^b

(^a Engineering Research Center of Photoenergy Utilization for Pollution Control and Carbon Reduction, Ministry of Education, College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079)

(^b Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Photothermocatalysis provides a green approach to convert solar energy to chemical energy. In previous studies, the most catalysts were powdered particles, which faces a problem that the light irradiation cannot reach the underlying catalysts, thereby making these catalysts not exhibit activity. A possible resolution to this difficulty is to load active phase on a thin substrate. In this study, a photothermocatalytic film of Ru/quartz filter paper (abbreviated as QFP) was designed, in which the Ru particles were loaded on a QFP with a thickness as thin as 0.36 mm. A photothermal synthesis was adopted to load the Ru particles. A 5 μ L of precursor of RuCl₃ ethanol solution was dripped on the QFP and then the QFP was dried under the irradiation of Xe lamp; this operation was repeated until all the precursor were loaded. After that, the QFP with Ru precursor was reduced in an atmosphere of H₂/Ar mixture [*V*(H₂) : *V*(Ar)=1 : 9] at photothermal 400 °C for 30 min. The loading mass of Ru particles were optimized by loading 1, 2, 3, and 4 mg of Ru on QFP to fabricate four samples. The X-ray diffraction (XRD) measurement revealed that the QFP was amorphous while the loaded Ru particles were metallic. The scanning electronic microscopy (SEM) indicated that the Ru particles were loaded on the SiO₂ fiber of QFP steadily and most of Ru particles possessed a size less than 200 nm. Next, the photothermocatalytic CO₂ methanation was carried out over the as-prepared catalysts to assess their catalytic activity. The catalyst with 2 mg Ru loading showed the highest performance; it delivered an 85.5% of CO₂ conversion during 2 h of light irradiation. Although the four samples exhibited different CO₂ conversion, the selectivities for CH₄ product over these samples were all close to 100%. The stability of optimal catalyst was tested in a flow-type reaction system; under a 5 mL·min⁻¹ flow rate of reactant gases, the CO₂ conversion over the catalyst could remain around 51% during 12 h and the apparent CH₄ yield rate reached 478.1 mmol·g_{Ru}⁻¹·h⁻¹. This study demonstrates a photothermal synthesis of recyclable Ru/QFP film and its application of photothermocatalytic CO₂ methanation, which provides an energy-efficient process to achieve decarbonization and therefore is of great potential for practical application.

Keywords photothermocatalysis; Ru; quartz filter paper; CO₂ methanation; photothermocatalytic film

^{*} Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

^{*} E-mail: oysx@mail.ccnu.edu.cn

Received May 4, 2023; published July 6, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22272061, 21972052).

^{*} 庆祝《化学学报》创刊 90 周年。

项目受国家自然科学基金(Nos. 22272061, 21972052)资助。

1 引言

光热催化是利用金属或者窄带隙半导体材料的光热转换效应将光能转化为热能进而驱动热催化反应的过程,其提供了太阳能高效转化为化学能的新途径^[1-4].自2014年VIII族金属颗粒被应用于光热催化 Sabatier 反应(CO_2 甲烷化反应: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$)以来^[5],一系列传统的热催化反应被尝试通过光热催化过程来实现,例如水煤气变换反应(water-gas shift reaction)^[6]、逆水煤气变换反应(reverse water-gas shift reaction)^[7-10]及费托合成反应(Fischer-Tropsch synthesis)^[11-13]等.这些反应均为气-固多相催化反应,而光驱动的气-固多相催化反应受照射光在催化剂中的穿透深度有限,经常出现催化层过厚,底层催化剂由于接收不到光照而变为无效催化剂^[14](如图 1a 所示).对于具有光吸收范围广、吸光度高的光热催化剂,这一问题显得尤为突出,通常表层 1 mm 之下的催化剂就无法接收入射光照而温度达不到启动热催化反应的要求^[15].因此,亟需解决的问题是将催化剂的活性组分束缚在一个较薄的空间内使其在光照下充分进行光热转换进而启动催化过程.

将催化剂活性组分负载于厚度较薄的碳纸、金属泡沫膜或者石英纤维膜等,可能解决上述问题.考虑到降低热散失,石英纤维膜是较合适的候选载体材料.本研究将钌(Ru)金属颗粒负载于一种石英滤纸(Whatman, 产品编号: 17570700; 厚度: 0.36 mm)上,使得 Ru 金属颗粒能够充分接收光照实现光热转换进而高效地驱动 CO_2 甲烷化反应(如图 1b 所示).负载 2 mg Ru 的光热催化膜展现最优的光热催化性能,在流动式反应系统中稳定工作 12 h 保持 CO_2 的转化率在 51% 左右, CH_4 的表现产出速率达到 $478.1 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

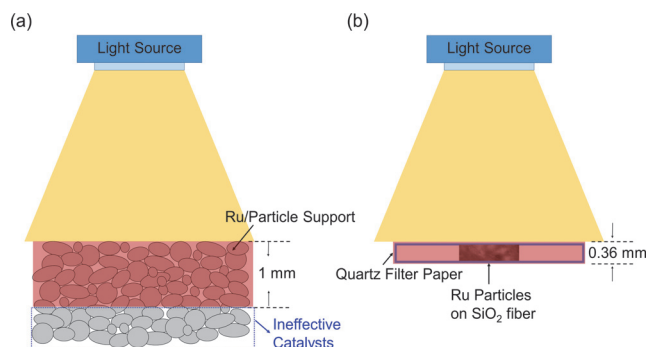


图 1 (a)粉体光热催化剂受光照情况与(b)Ru/石英滤纸光热催化膜受光照情况

Figure 1 Situations of (a) powdered catalysts under light irradiation and (b) Ru/quartz filter paper under light irradiation

2 结果与讨论

2.1 光热合成钌/石英滤纸

本研究通过光热合成方法制备 Ru/石英滤纸光热催化膜.将浓度为 1 mg Ru/mL 的 RuCl_3 的乙醇溶液滴加一

滴(5 μL)在石英滤纸上(图 2a),然后将石英滤纸置于氙灯下照射干燥(图 2b),从氙灯下取出石英滤纸再滴加一滴前驱体溶液;滴加超过 20%的前驱体溶液后,改为每次滴加 2~3 滴前驱体溶液再光照蒸干,直至所有前驱体溶液滴加完(图 2c).在滴加完前驱体溶液后,剪去石英滤纸周围空白部分,仅保留含 Ru 的中央部分(图 2d),这样可有效减小热散失,提升催化活性.为确保获得较小尺寸的 Ru 金属颗粒,采用小量程移液枪进行前驱体溶液滴加.分别滴加了 1、2、3 和 4 mL 四组样品,分别对应 Ru 的负载量为 1、2、3、4 mg. X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)如图 S1 (见支持信息), Ru 3p 精细谱可归属为 Ru(0)和 Ru(IV)物种^[16], Ru 3p 位于 462 eV 和 485 eV 附近的两个峰分别对应于 3p 3/2 和 3p 1/2 的劈裂峰.还原前 Ru(IV)含量较高,对应信号峰 464.3 eV 与 487.9 eV,即 Ru 纳米粒子表面含丰富的氧化层.因此在催化反应开始前,将样品置于反应系统中 H_2/Ar 还原气氛(流量, $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)下光热 400 $^{\circ}\text{C}$ 还原 30 min,得到 Ru(0),对应信号峰 462.1 eV 和 484.3 eV.相比传统在管式炉中热处理的方法,该方法显著缩减了催化剂制备时间并极大节省能耗.

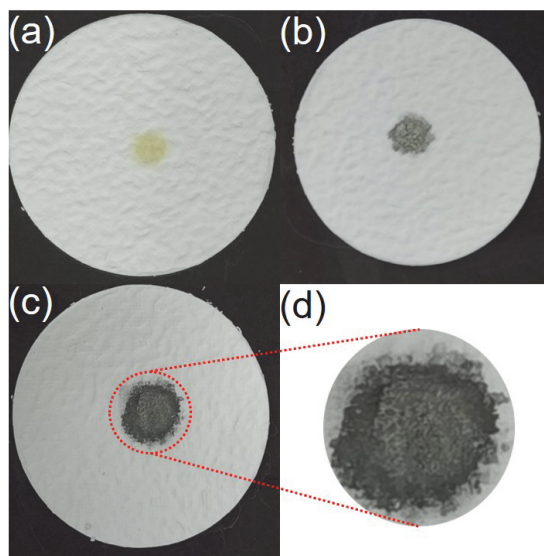


图 2 (a)滴加一滴含 Ru 前驱体溶液至石英滤纸上; (b)氙灯光照干燥; (c)滴加完所有前驱体溶液; (d)剪掉石英滤纸空白部分

Figure 2 (a) Dropping one drip of Ru-contained precursor solution; (b) drying with light irradiation of Xe lamp; (c) dripping all precursor solution; (d) scissoring the blank part of quartz filter paper

2.2 钌/石英滤纸的组成及微观形貌表征

先采用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)确定所制备样品的物相组成.图 3 所示为石英滤纸负载 Ru 金属颗粒前后的 XRD 谱图.由该谱图可知,石英滤纸为无定形 SiO_2 ; Ru/石英滤纸样品(Ru 负载量为 2 mg)的谱图除了在 15° ~ 35° 的 SiO_2 非晶成分,在 38.4° 、 42.1° 、 44.0° 、 58.3° 、 69.3° 、 78.3° 、 84.6° 、 85.9° 处的衍射峰与金属 Ru 的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、

(112)、(201)晶面对应,与标准谱图(PDF#06-0663)一致,可确认 Ru 主要为 0 价金属 Ru.

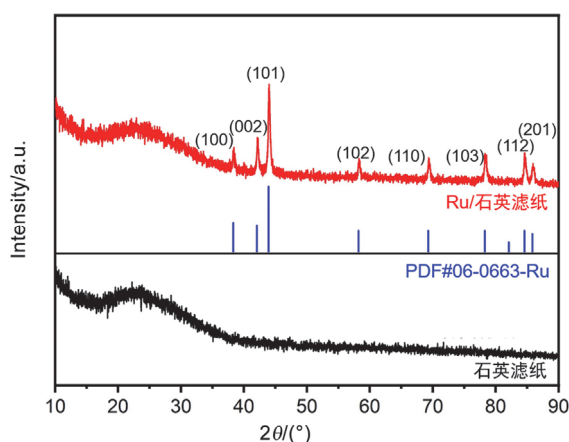


图3 石英滤纸及 Ru/石英滤纸(Ru 负载量为 2 mg)样品的 XRD 谱图
Figure 3 XRD patterns of quartz filter paper and Ru/quartz filter paper (with 2 mg of Ru loading) samples

对催化剂进行了电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)测试,结果显示还原后催化剂中金属总负载量仅为 0.29% (w)与理论值 3.0% (w)(以整张石英滤纸计算)相差过大,主要原因是样品总质量仅 70 mg 左右,同时 Ru 的理论负载量仅为 2 mg, ICP-OES 测定的结果误差过大.进而采用 XPS 对 Ru 实际负载量进行半定量测定,计算得到金属总负载量约 2.1% (w),略低于理论值 3.0% (w).

通过扫描电子显微镜(scanning electronic microscopy, SEM)观察样品的微观形貌.如图 4 所示,石英滤纸由石英纤维组成,负载 Ru 之前表面光滑;采用光热制备方法将 Ru 负载于石英滤纸上,可见 Ru 金属颗粒相对均匀地分散在石英纤维上,没有局部团聚的现象,平均粒径约 107 nm,绝大部分金属颗粒的尺寸小于 200 nm.

2.3 钌/石英滤纸的光热催化性能评价

催化活性组分的负载量影响其尺寸及分散性,而活性组分的尺寸及分散性对催化性能存在显著影响.本研究通过控制滴加前驱体溶液的体积调控石英滤纸上的 Ru 负载质量为 1、2、3 及 4 mg,从而优化活性组分 Ru 的负载量.将制得的样品置于密闭反应器中测试光热催化 CO₂ 甲烷化反应性能.图 5a 显示光热催化活性及 CH₄ 选择性随 Ru 负载量的变化,当 Ru 的负载质量为 2 mg 时,光热催化活性(CO₂ 的转化率)最高.随着 Ru 负载量上升时, Ru 金属粒子分散效果变差且存在明显的团聚现象(见支持信息,图 S2),使光热催化活性降低.尽管 Ru 负载量不同时,各样品的光热催化活性存在差异,但是 CH₄ 的选择性都接近 100%,可归因于在合适的反应温度下 Ru 对 H₂ 的高效活化实现了对 CO₂ 的强加氢过程使其深度还原为 CH₄.基于 CO₂ 高选择性转化为 CH₄,结

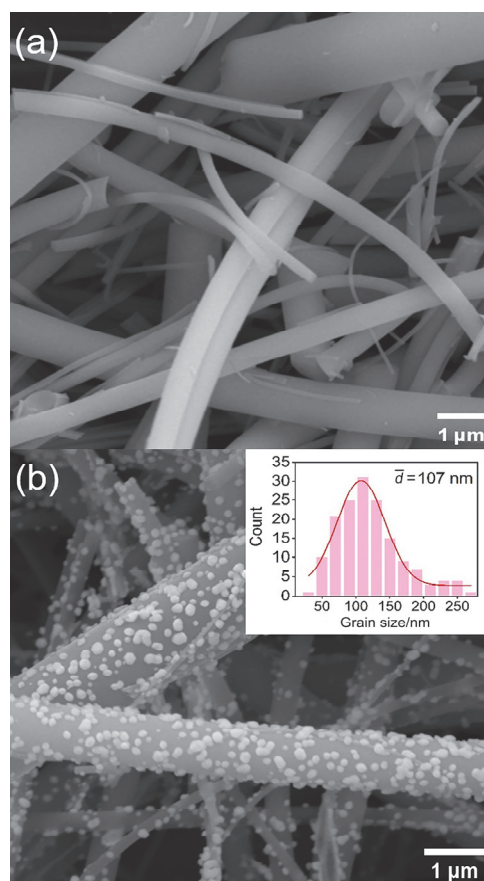


图4 (a)石英滤纸及(b) Ru/石英滤纸(Ru 负载量为 2 mg)样品的 SEM 照片与粒径大小分布

Figure 4 SEM images of (a) quartz filter paper and (b) Ru/quartz filter paper (with 2 mg of Ru loading) samples and grain size distribution

果表明负载 2 mg Ru 的样品具有最高 CO₂ 转化率的同时实现了最高的 CH₄ 表观产出速率,达到 4.9 mmol·L⁻¹·h⁻¹(图 5b),相当于 129.9 mmol·g_{Ru}⁻¹·h⁻¹.

密闭反应系统并不能充分体现高效催化剂的活性优势,采用流动式反应系统进一步评价了催化剂的活性及稳定性.如图 5c 所示,对 Ru/石英滤纸(Ru 负载量为 2 mg)样品在反应气流速为 5 mL·min⁻¹ 及光热催化反应温度 290 °C 下进行了 12 h 的活性测试, CO₂ 的转化率在 51% 左右波动,未发现催化剂失活现象.可计算出 CH₄ 的表观产出速率高达 478.1 mmol·g_{Ru}⁻¹·h⁻¹,超过之前我们报道的 Ru/FL-LDH 催化剂(表观产出速率约 81.7 mmol·g_{Ru}⁻¹·h⁻¹)与 Ru/SiO₂ 粉体催化剂(表观产出速率约 68.3 mmol·g_{Ru}⁻¹·h⁻¹)^[15],但是该研究中使用的反应气流速较低,单次通过的转化率也较低, CH₄ 表观产出速率的优势主要来源于极低的催化剂用量.这充分说明 Ru/石英滤纸光热催化膜确实实现了 Ru 活性组分束缚于薄层空间,充分实现光热转换进而高效地驱动 CO₂ 甲烷化反应.然而该工作也仍有可改进之处,如图 4b 所示,表层的石英纤维负载的 Ru 金属颗粒较多,表层之下的石英纤维上的 Ru 金属颗粒明显减少,所以需要进一步优

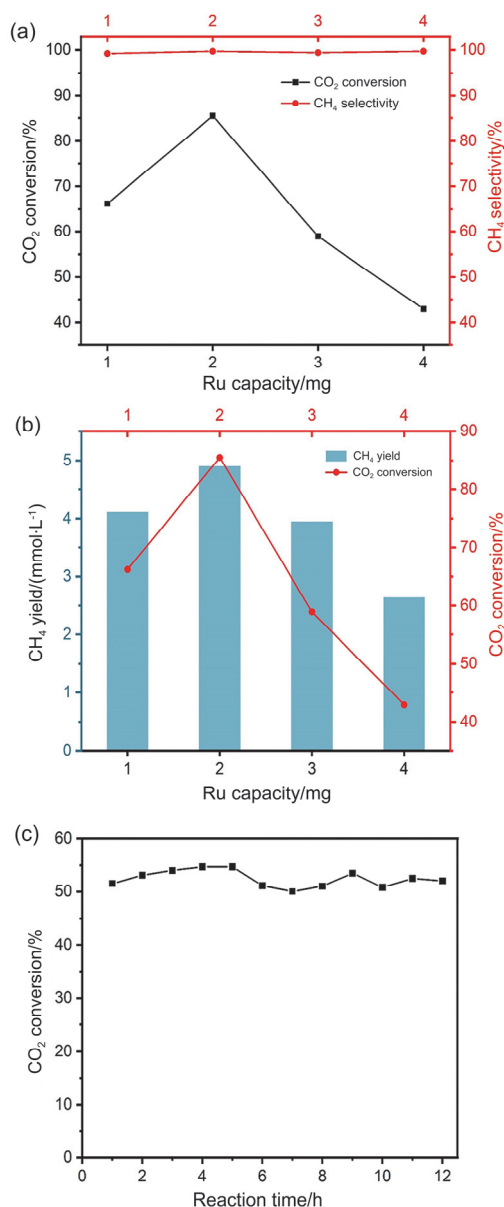


图5 (a) Ru 负载质量对光热催化活性及 CH₄ 选择性的影响; (b) Ru 负载质量对 CO₂ 转化率及 CH₄ 产出速率的影响; (c) Ru/石英滤纸(Ru 负载量为 2 mg)的催化稳定性测试。反应条件: 反应气体为 $V(\text{H}_2) : V(\text{CO}_2) : V(\text{Ar}) = 12 : 3 : 5$; 氙灯光照提供光热 290 °C 反应温度

Figure 5 (a) The effect of Ru loading mass on photothermocatalytic activity and CH₄ selectivity; (b) the influence of Ru loading mass on CO₂ conversion and CH₄ yield rate; (c) the catalytic stability test of Ru/quartz filter paper (with 2 mg of Ru loading). Reaction condition: reactant gases, $V(\text{H}_2) : V(\text{CO}_2) : V(\text{Ar}) = 12 : 3 : 5$; reaction temperature, photothermal 290 °C under light irradiation of Xe lamp

化滴加前驱体溶液的方法, 进一步提升 Ru 负载的均匀性; 此外, 开发与光热催化膜相匹配的流动式反应系统以提升单次通过的 CO₂ 转化率从而提高 CH₄ 的产出。

3 结论

综上所述, 本研究发展了一种 Ru/石英滤纸光热催化膜, 可通过光热合成法快速制备, 其可高效地光热催

化 CO₂ 甲烷化反应。未来大规模应用中, Ru/石英滤纸的制备及其催化反应过程均可由太阳光能实现供能, 从而极大降低能耗, 该光热催化膜也便于回收再利用, 为可行的“碳减排”技术提供有益借鉴。

4 实验部分

4.1 催化剂制备

Ru 前驱体溶液(浓度为 1 mg Ru/mL)的配制: 称取 0.1307 g 的 RuCl₃·3H₂O 固体, 加入一定量的乙醇(AR), 磁力搅拌至固体充分溶解, 并将溶液转移至 50 mL 容量瓶中定容。

负载 Ru 的石英滤纸光热催化剂的制备: 用移液枪准确移取 1 mL Ru 前驱体溶液(浓度为 1 mg Ru/mL)于塑料离心管中, 共移取 2 mL。改用微量移液枪移取塑料离心管中溶液, 每次一滴(约 5 μL), 滴在石英滤纸中间(Whatman, 产品编号: 17570700; 石英滤纸置于玻璃培养皿上), 并用 300 W 氙灯(北京泊菲莱科技有限公司, PLS-SXE-300DUV, 2.97 W·cm⁻², 320~780 nm)作为光源, 照射 10 s 左右至溶液蒸干, 重复上述滴加、照射蒸干操作; 完成滴加前驱体溶液的 20%后, 每次滴加 2~3 滴(约 10~15 μL)并用氙灯照射 5 s 左右至溶液蒸干, 重复滴加、照射蒸干操作至溶液滴完。剪去石英滤纸周围空白部分, 仅保留含 Ru 的中央部分。样品命名为 Ru/石英滤纸。

4.2 催化剂成分和结构表征

使用 X 射线衍射(XRD, Bruker, D8 ADVANCE, Cu 靶, Kα1 (0.15406 nm))、扫描电子显微镜(SEM, JEOL, JSM7900F, 12 kV)、X 射线光电子能谱(XPS, Thermo SCIENTIFIC ESCALAB 250Xi)、电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES, Agilent 5110)等手段表征催化剂的形貌、结构和成分。

4.3 催化性能评价

将制备好的 Ru/石英滤纸前驱体置于光热催化反应系统内, 抽真空, 在氢氙混合气氛 [$V(\text{H}_2) : V(\text{Ar}) = 1 : 9$] 下吹扫 30 min (流量, 100 mL·min⁻¹)。吹扫结束后, 以催化剂制备时同一氙灯, 在光热 400 °C 下, H₂/Ar 气氛 (流量, 50 mL·min⁻¹) 中还原样品 30 min。光照结束, 对反应系统抽真空, 向反应器(体积: 53 mL)中通入 H₂ 与 CO₂ 混合气体 [$V(\text{H}_2) : V(\text{CO}_2) : V(\text{Ar}) = 12 : 3 : 5$] 直至反应系统中压强达到 0.1 MPa。氙灯照射, 保持光热催化温度在 290 °C, 反应 1 h, 每 0.5 h 取气相成分用气相色谱分析组成。催化剂稳定性测试在流动式反应系统中进行, 反应混合气组成与前述相同, 流速 5 mL·min⁻¹。使用气相色谱仪(美国 Agilent 公司, 7890B, 色谱柱: HP-PLOT Al₂O₃ KCl Columns, 载气: N₂)对反应中的气体产物做定性和定量分析。

References

- [1] Li, Y.; Li, R.; Li, Z.; Xu, Y.; Yuan, H.; Ouyang, S.; Zhang, T. *Sol. RRL* **2022**, *6*, 2200493.
- [2] Wang, X.; Zhu, Z.; Wu, Z.; Zhang, C.; Chen, Z.; Xiao, M.; Li, C.; He, L. *J. Inorg. Mater.* **2022**, *37*, 22.
- [3] Meng, X.; Liu, L.; Ouyang, S.; Xu, H.; Wang, D.; Zhao, N.; Ye, J. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6781.
- [4] Cai, M.; Wu, Z.; Li, Z.; Wang, L.; Sun, W.; Tountas, A.; Li, C.; Wang, S.; Feng, K.; Xu, A.; Tang, S.; Tavasoli, A.; Peng, M.; Liu, W.; Helmy, A.; He, L.; Ozin, G.; Zhang, X. *Nat. Energy* **2021**, *6*, 807.
- [5] Meng, X.; Wang, T.; Liu, L.; Ouyang, S.; Li, P.; Hu, H.; Kako, T.; Iwai, H.; Tanaka, A.; Ye, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 11478.
- [6] Zhao, L.; Qi, Y.; Song, L.; Ning, S.; Ouyang, S.; Xu, H.; Ye, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 7708.
- [7] Wei, W.; Wei, Z.; Li, R.; Shi, R.; Ouyang, S.; Qi, Y.; Philips, D. L.; Yuan, H. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 3199.
- [8] Wang, R.; Zou, Y.; Hong, S.; Xu, M.; Ling, L. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 932 (in Chinese). (王瑞兆, 邹云杰, 洪晟, 徐铭楷, 凌岚, 化学学报, **2021**, *79*, 932.)
- [9] Qi, Y.; Song, L.; Ouyang, S.; Liang, X.; Ning, S.; Zhang, Q.; Ye, J. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1903915.
- [10] Wu, Z.; Shen, J.; Li, C.; Zhang, C.; Feng, K.; Wang, Z.; Wang, X.; Meira, D.; Cai, M.; Zhang, D.; Wang, S.; Chu, M.; Chen, J.; Xi, Y.; Zhang, L.; Sham, T.; Genest, A.; Rupprechter, G.; Zhang, X.; He, L. *ACS Nano* **2023**, *17*, 1550.
- [11] Li, R.; Li, Y.; Li, Z.; Wei, W.; Hao, Q.; Shi, Y.; Ouyang, S.; Yuan, H.; Zhang, T. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 5316.
- [12] Li, R.; Li, Y.; Li, Z.; Wei, W.; Ouyang, S.; Yuan, H.; Zhang, T. *Sol. RRL* **2021**, *5*, 2000488.
- [13] Li, Z.; Zhang, X.; Liu, J.; Shi, R.; Waterhouse, G. I. N.; Wen, X.; Zhang, T. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2103248.
- [14] Qin, Z.; Wu, J.; Li, B.; Su, T.; Ji, H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37*, 2005027 (in Chinese). (秦祖赠, 吴靖, 李斌, 苏通明, 纪红兵, 物理化学学报, **2021**, *37*, 2005027.)
- [15] Ren, J.; Ouyang, S.; Xu, H.; Meng, X.; Wang, T.; Wang, D.; Ye, J. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1601657.
- [16] Li, D.; Zhang, Z.; Zang, P.; Ma, Y.; Wu, Q.; Yang, L.; Chen, Q.; Wang, X.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 587 (in Chinese). (黎聘勤, 张志琦, 臧鹏远, 马延文, 吴强, 杨立军, 陈强, 王喜章, 胡征, 化学学报, **2016**, *74*, 587.)

(Cheng, F.)